

学位論文題名

Liquid Crystal Phases Exhibited by Nonlinear Molecules.

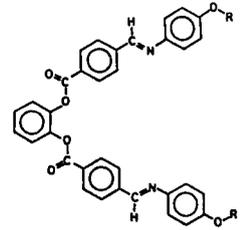
(折れ曲がった形状をもつ化合物の液晶相)

学位論文内容の要旨

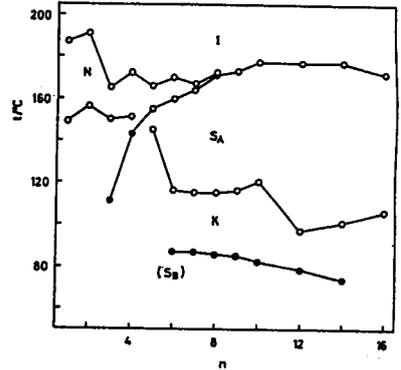
一般に、サーモトロピック液晶を形成する能力は、主に分子形状に起因するとされている。液晶化合物は、その分子形状に基づいて、棒状分子により形成される通常の液晶と円盤状分子からなるディスコチック液晶に分類される。通常の液晶とディスコチック液晶との間の分子の幾何構造の境界が分子の長さとの幅の比によって論じられている。それによると、分子の長さとの幅の比が4以上の時には、棒状分子で見られる古典的な液晶が得られ、この比が1に近い対称性の良い分子ではディスコチック液晶が得られる。言い換えると、分子の長さとの幅の比がこれら以外の領域にある場合には、化合物は液晶性に非常に乏しい。たとえば、ベンゼンの1,2-および1,3-置換体はどちらも分類されないで、これらは非液晶であり、潜在的にも液晶性に乏しいと考えられている。事実、これまで分子の骨格部分が折れ曲がった化合物の示す液晶相の研究報告例は数例しかない。しかしながら、液晶形成に本来必要なものは分子間力の異方性である。従って、折れ曲がった形状をもつ化合物において、液晶相が形成されることは不自然なことではない。本論文は、これまで液晶形成には全く不利であると考えられていた形状をもつ化合物においても安定に液晶相が形成されることを例示することを目的とし、13系列の化合物を合成し、これらの示す液晶相を偏光顕微鏡観察、示差走査熱量計による熱分析そしてX線構造解析によって調べた。本論文の前半では折れ曲がった形状をもつ化合物の液晶挙動、液晶状態での分子配列を棒状分子からなる通常の液晶と比較して論じた。後半では、分子の長さとの幅の比が1に近い化合物を取り上げ、液晶相の形成が分子形状のみでは論じられないことを示した。

第3章では、折れ曲がった分子形状が必ずしも液晶形成に相容れないものではないことを示すために、1,2-フェニレンビス[4-(4-アルコキシフェニルイミノメチル)ベ

ンゾアート] (構造式) を調べた。アルキル鎖の炭素数に対して転移温度を図示する。ネマチック(N)、スメクチックA(S_A)、スメクチックB(S_B)相の偏光顕微鏡下の光学組織は通常の液晶のものによく似ている。これらの相間での転移エンタルピー値は通常の液晶化合物で知られている値と矛盾しない。二成分状態



図を作成することによって、1,2-フェニレン化合物の示す三種類の液晶相が棒状化合物のそれらと完全に混和することが明らかになった。すなわち、1,2-フェニレン化合物は著しく折れ曲がった分子形状をもつにもかかわらず棒状化合物と同じ液晶相を示す。1,2-フェニレン化合物との比較のために、棒状化合物、フェニル4-(4-アルコキシフェニルイミノメチル)ベンゾアートの液晶挙動を調べた。得られた液晶の相系列、転移

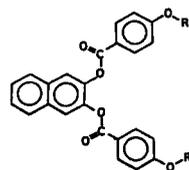


温度および転移エンタルピーは先に調べた1,2-フェニレン化合物と類似していることが明らかになった。液晶状態での分子配列を調べるためにX線回折実験を行なった。1,2-フェニレン化合物のスメクチックA相の層間隔をフェニル化合物のそれと比較することによって、1,2-フェニレン化合物のスメクチックA相は単分子層ではなく、V字型の分子が逆平行に並んだ部分的二分子層構造をとっているものと結論した。またシッフ塩基の向きを変えた異性体化合物においても同様の結果が得られた。

第4章では、第3章で結論した分子配列を支持するために、中央フェニレン環にメチル基を導入した化合物を用いて、メチル基の置換位置が液晶相の熱安定性に及ぼす効果を調べた。3位のメチル置換はネマチック相を著しく不安定化し、スメクチック相を示さないメトキシ、エトキシ同族体においてのみ準安定に観察される。これに対してスメクチックA相の熱安定性にはこれ程大きな変化は現われない。しかしスメクチックB相は安定化している。これに対して、4位をメチル置換した4-メチル-1,2-フェニレン化合物の場合では、無置換化合物で見られたネマチック相、スメクチックA相は共に安定化している。しかし、スメクチックB相の安定性はあまり大きくは上昇していない。これらの結果から、1,2-フェニレン化合物の3位のメチル基は側方置換基として、4位のものは末端置換基として備えていることが明らかになった。この

解釈は第3章で調べたフェニル化合物の末端フェニル環に置換されたメチル基の効果と比較することによっても支持される。これに加えて、X線回折で得られたスメクチック相の層間隔の結果もこれを支持している。また、これは第3章で論じた分子配列とも矛盾がない。この章ではさらに1,2-フェニレン化合物の4位に置換したフェニル基およびt-ブチル基の効果も調べた。得られた結果はいずれも中央フェニレン環が配列の際に末端に位置していることと矛盾がない。

第5章では、2,3-ナフチレンコアをもつ化合物の示す液晶相を調べた。2,3-ナフチレンビス[4-(4-アルコキシフェニルイミノメチル)ベンゾアート]の相転移温度を先に調べた1,2-フェニレン化合物のものと比較することによって、2,3-ナフチレン化合物のネマチック及びスメクチックA相は共に著しく安定化していることが明らかになった。つまり、2,3-ナフチレンコアは1,2-フェニレンコアよりも液晶性を著しく高めると結論される。よって、より環の少ない2,3-ナフチレンビス(4-アルコキシベンゾアート)(右図)が液晶相を示すことを期待して、その熱挙動を調べた。得られた全ての液晶相は準安定であった。ネマチック相とスメクチックA相の光学テクスチャーは通常の液晶で観察されるものとよく似ている。また、相転移のエントルピーの値も通常の液晶で知られている値と矛盾がない。いくつかの二成分状態図からこの化合物が棒状の液晶化合物と完全に混和することが分かった。この化合物の形状が著しく棒状からはずれており、その分子の長さとの幅の比がほぼ1.5であるにもかかわらず、その液晶相が通常の液晶と同じものであるという実験結果は、従来の見解とは異なり、液晶相の形成を分子の幾何構造だけでは議論できないことを示している。



第6章にさらなる例を示す。ここでは、分子の長さとの幅の比が1に近い扇状の化合物、1,2,3-トリス[4-(4-アルコキシベンジリデンアミノ)ベンゾイルオキシ]ベンゼンを調べた。観察されたスメクチックAおよびB相の熱的性質は棒状分子で形成される液晶と大きな違いはない。混和性試験によってもこの化合物の示す液晶相が通常の液晶と同じであることが確認された。X線回折実験によると、この化合物の配向ベクトルは2位の4-(4-アルコキシベンジリデンアミノ)ベンゾイルオキシ基に沿っているものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 永 義 夫
副 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 小 中 重 弘

学 位 論 文 題 名

Liquid Crystal Phases Exhibited by Nonlinear Molecules

(折れ曲がった形状をもつ化合物の液晶相)

液晶は棒状または円盤状の分子によって形成されると言われ、前者が与える液晶はカラミチック、後者が与える液晶はディスコチックと分類されている。この分類は分子の形状の異方性が液晶形成に必要な分子間力の異方性をもたらすとの発想を背景にしている。本論文は、この形状に関する発想ならびに分類にとらわれることなく、液晶物質が得られることを実証したもので、6章から構成されている。

第1章、序論において、著者は既に知られている液晶相の構造、分類、同定に関する知見を概説した。それに続いて、化合物の化学構造と液晶性の関係に関する研究結果を取り上げ、本研究の手掛かりとなる数少ない研究報告例を紹介している。

第2章においては、本研究に用いた液晶物質の合成ならびに測定方法、すなわち、液晶の偏光顕微鏡観察、熱測定、X線回折及び相の同定を目的とする二成分系状態図の作成に関しての概要を記している。

第3章では、ビス[4-(4-アルコキシフェニルイミノメチル)安息香酸] 1,2-フェニレンエステルとその異性体からなる二系列の液晶性が述べられている。いずれの系列も、アルコキシ基の長さによって、ネマチック、スメクチックAおよびB液晶のうち一つないし三つを示す。これらの液晶の同定は、標準液晶との混和性によって

支持された。すなわち、ネマチック液晶は 4,4'-アゾキシジアニソールとの二成分系状態図、スメクチック A と B 液晶は 4-(4-フェニルベンジリデンアミノ)安息香酸エチルエステルとの二成分系状態図によって確認された。X 線回折によって求められたスメクチック A 液晶の層間隔と 4-(4-アルコキシフェニルイミノメチル)安息香酸フェニルエステルおよびその異性体のスメクチック A 液晶の層間隔の比較から、1,2-フェニレンエステルに結合する 2 個のベンゼン環から成り立つ 2 個のユニットは互いに 70° の角をなすと推定された。この値は分子構造から考えて妥当なもので、液晶における配向ベクトルは分子の対称軸に平行な方向にあると結論された。

第 4 章においては、前章で扱われた液晶物質の 1,2-フェニレン基の 3-位または 4-位に置換基を導入した場合のネマチックおよびスメクチック液晶の熱安定性におよぼす影響が記されている。その結果、1,2-フェニレン基の 3-位は分子の側方に、4-位は末端に相当することが示唆された。この研究結果は液晶挙動の面から 1,2-フェニレン基が分子の末端にあることを示し、連結基の立体配座次第では分子全体がほぼ棒状に伸びている可能性があるという疑問に答えるものである。

第 5 章では、まず 1,2-フェニレン基の代わりに 2,3-ナフチレン基を用いた二系列の化合物の液晶性について述べている。すなわち、ネマチックおよびスメクチック両液晶とも熱安定性が顕著に向上されている。さらに、4-アルコキシ安息香酸とのエステルを取り上げ、準安定なネマチックおよびスメクチック A 液晶の出現を確認した。この分子における長さとの幅の値はかなり接近していて、分子は棒状とは言えるものではなく、カラミチック液晶相が形成されるとは予想し難い。

第 6 章では分子長と幅の値が互いに近いが、安定なスメクチック A 液晶を与えるさらなる例として、分子が扇状である期待される 1,2,3-トリス[4-(4-アルコキシベンジリデンアミノ)ベンゾイルオキシ]ベンゼンの系列を報告している。

以上、申請者の研究は従来の分子形状と液晶性に関する概念を改める重要な貢献をなしたものである。

参考論文 5 編は、本論文と同様液晶物質に関係するもので、いずれも権威ある学会誌ないしは国際的専門誌に発表されている。よって、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。